

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ И МАРГАНЦЕМ

Ш.Б.Утамуродова<sup>1,□</sup>, Р.М.Эргашев<sup>1</sup>, Х.Ж.Матчанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ физики полупроводников и микроэлектроники при НУУз, Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup>Национальный университет Уз. Ташкент, Узбекистан

□e-mail: [sh-utamuradova@vandex.ru](mailto:sh-utamuradova@vandex.ru)

**Аннотация.** Методом инфракрасной спектроскопии изучены процессы дефектообразования в кремнии, легированном оловом и марганцем и их взаимодействия с неконтролируемыми примесями. Обнаружено, что присутствие примесей переходных и изовалентных элементов приводит к уменьшению концентрации технологических примесей – кислорода и углерода. Установлено, что введение марганца в Si<Sn> приводит к сильному уменьшению концентрации междоузельного оптически активного кислорода  $N_O^{om}$ : в быстро охлажденных образцах Si <Sn, Mn> наблюдается уменьшение  $N_O^{om}$  на 50% по сравнению с исходным Si.

**Ключевые слова:** кремний, легирование, изовалентная примесь, олово, марганец, оптически активный кислород и углерод, ИК-поглощение.

## INFRARED SPECTROSCOPY OF SILICON DOPED BY STANNUM AND MANGANESE

Sh.B.Utamuradova<sup>1,□</sup>, R.M.Ergashev<sup>1</sup>, Kh.J.Matchanov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of semiconductor physics and Microelectronics at the NUUz., Tashkent, Uzbekistan

<sup>2</sup>National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan

□e-mail: [sh-utamuradova@vandex.ru](mailto:sh-utamuradova@vandex.ru)

**Abstract.** The processes of defect formation in silicon doped by tin and manganese and their interaction with uncontrolled impurities were studied by infrared spectroscopy. It was found that the presence of impurities of transition and isovalent elements leads to a technological decrease in the concentration of process impurities – oxygen and carbon. It was found that the introduction of manganese in Si<Sn> leads to a strong decrease in the concentration of interstitial optically active oxygen  $N_O^{opt}$ : in rapidly cooled samples Si<Sn, Mn> there is a decrease of  $N_O^{opt}$  by 50% compared to the original Si.

**Keywords:** silicon, doping, isovalent admixture, tin, manganese, optically active oxygen and carbon, IR absorption.

Известно, что в последние годы для модификации свойств полупроводниковых материалов, в частности монокристаллического кремния, и контролируемого управления их параметрами используют легирование так называемыми нетрадиционными примесями – примесями переходных и изовалентных элементов [1-4]. Эти примеси создают в запрещенной зоне кремния ряд глубоких уровней и

оказывают заметное влияние на электрофизические параметры кремния и формирование дефектной структуры кремния. Специально введенные примеси вступают также в различные взаимодействия со структурными дефектами и различными неконтролируемыми ростовыми примесями в процессе технологических обработок, которыми сопровождается практически любой маршрут изготовления полупроводниковых приборов [5-6].

Известно, что изовалентные примеси (ИВП), введенные в решетку кремния в процессе легирования из расплава, не проявляют электрической активности, но их присутствие существенным образом сказывается на свойствах полупроводниковых материалов [3,4]. Это обусловлено тем, что в объеме кремния, помимо специально введенных примесей, всегда присутствуют неконтролируемые примеси, так называемые ростовые примеси. Основными ростовыми примесями в кремнии являются атомы кислорода и углерода, всегда находящиеся в его кристаллической решетке в высоких концентрациях до  $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [3]. Отметим, что характерной особенностью атомов кислорода и углерода является склонность к комплексообразованию и различным взаимодействиям.

Кроме того, легирование кремния изовалентными примесями приводит к возникновению внутренних упругих напряжений из-за различия ковалентных радиусов атомов, замещающей ИВП и матрицы, что существенно влияет на различные процессы дефектообразования. Присутствие изовалентных примесей, не проявляющих электрической активности в решетке кремния, может оказывать заметное влияние на поведение других специально введенных примесей, например, переходных элементов в Si. Ранее нами [7] было показано, что атомы германия, находясь в объеме Si, приводят к стабилизации параметров глубоких центров специально введенного марганца.

В связи с этим целью данной работы являлось изучение дефектообразования в кремнии, легированного изовалентными примесями оловом и марганцем в присутствии неконтролируемых ростовых примесей в решетке кремния.

Для исследований в качестве исходных образцов использовался кремний n- и p-типа проводимости, выращенный методом Чохральского с концентрацией оптически активных кислорода и углерода  $N_{\text{O}}^{\text{опт}} = 5 \cdot 10^{17} \div 1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $N_{\text{C}}^{\text{опт}} = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Толщина полированных образцов составляла  $1 \div 1,5 \text{ мм}$ . Оценка содержания кислорода (концентрации атомов оптически активного межузельного кислорода  $N_{\text{O}}^{\text{опт}}$ ) и углерода (концентрации атомов оптически активного углерода  $N_{\text{C}}^{\text{опт}}$ ) производилась по спектрам ИК-поглощения в области  $1100 \text{ см}^{-1}$  (кислородная полоса) и  $610 \text{ см}^{-1}$  (углеродная полоса), измеренным на инфракрасном спектрофотометре Specord-IR-75 в двухлучевой схеме при комнатной температуре. Оценки  $N_{\text{O}}^{\text{опт}}$  и  $N_{\text{C}}^{\text{опт}}$  производились по известным формулам [8].

$$N_{\text{O}}^{\text{опт}} = 3,3 \cdot 10^{17} \cdot 1/d \cdot \ln I / I_0$$

$$N_{\text{C}}^{\text{опт}} = 1,1 \cdot 10^{17} \cdot 1/d \cdot \ln I / I_0$$

где  $I$  и  $I_0$  - интенсивности падающего и прошедшего света.

В качестве эталонного образца использовался полированный бескислородный Si той же толщины, что и исследуемый образец с  $N_{\text{O}}^{\text{опт}} \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_{\text{C}}^{\text{опт}} = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Для экспериментов использовались образцы Si, легированные примесью Sn в процессе

выращивания из расплава. После измерения  $N_{O}^{opt}$  и  $N_{C}^{opt}$  в исходных образцах в них вводился марганец диффузионным методом из напыленного в вакууме слоя металлического Mn особой чистоты (99.999%). Диффузия проводилась в интервале температур  $900 \div 1200^{\circ}C$  в течение  $2 \div 50$  часов с последующим охлаждением с различными скоростями. Для легирования был использован n-Si и p-Si с исходным удельным сопротивлением  $\rho = 1 \div 100$  Ом·см. В аналогичных условиях проводилась высокотемпературная обработка (ВТО) образцов Si<Sn> и исходного кремния. Удельное сопротивление  $\rho$  контрольных образцов, прошедших аналогичную термообработку, почти не изменялось. При  $T_{диф} = 850 \div 950^{\circ}C$  значение  $\rho$  в n-Si и p-Si почти не изменялось. В кристаллах n-Si при  $T > 1000^{\circ}C$  значение  $\rho$  после диффузии марганца уменьшалось, а в p-Si значение  $\rho$  увеличивалось.

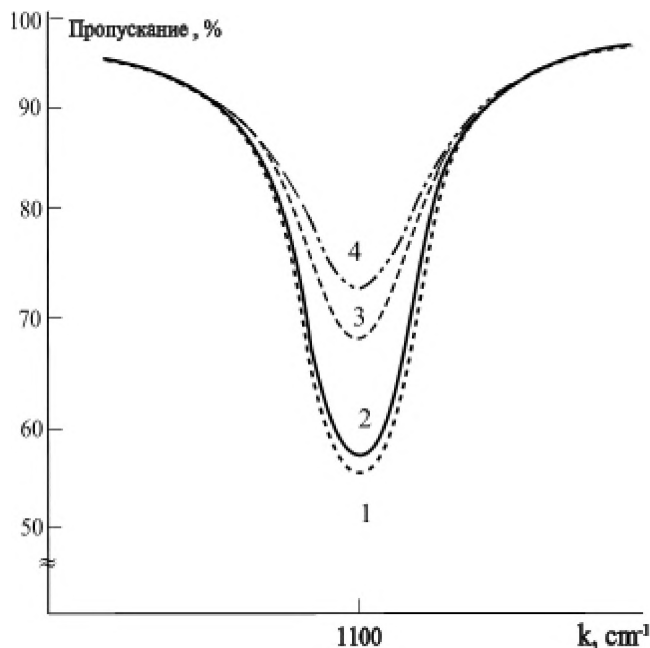
Далее снимались спектры ИК – поглощения в образцах Si<Sn>, Si<Sn>+ВТО и Si <Sn, Mn> с помощью спектрофотометра Specord - IR75 и изучалась дефектная структура этих образцов с помощью электронной микроскопии. На рис.1 приведены спектры ИК- поглощения образцов Si, легированного оловом и марганцем. Анализ результатов измерений спектров ИК – поглощения показывает, что легирование кремния примесью олова при выращивании монокристаллов Si не приводит к заметному изменению  $N_{O}^{opt}$  по сравнению с контрольным Si с аналогичными параметрами (рис.1, кривые 1–2), в то время как диффузионное введение атомов марганца как в n-, так и p-Si приводит к существенному уменьшению концентрации оптически активного кислорода  $N_{O}^{opt}$  по сравнению с исходными контрольными образцами Si с близкими значениями удельного сопротивления  $\rho$ . Из расчетов следует, что концентрация оптически активного (междоузельного) кислорода  $N_{O}^{opt}$  в образцах n - Si<Mn> на  $10 \div 30\%$  меньше, чем в контрольных образцах исходного кремния (рис.1, кривые 3 и 4). Добавим, что чем больше содержание атомов Mn в объеме Si (в зависимости от температуры диффузии), тем больше эффект уменьшения концентрации оптически активного кислорода  $N_{O}^{opt}$  (рис.1, кривые 3 и 4). В контрольных образцах, термообработанных при тех же условиях, что и диффузия марганца, этот эффект не наблюдался (рис.1, кривая 2).

Также снимались ИК - спектры на длине волны  $\lambda = 16,4$  мкм, соответствующей поглощению оптически активного углерода в кремнии. Оценка содержания углерода  $N_{C}^{opt}$  до и после введения Mn и сравнение данных с  $N_{Mn}^{за}$  (концентрация энерго-активированных атомов Mn) показали, что роль углерода противоположна: чем больше углерода в образце, тем меньше количество введенного электроактивного марганца.

Из анализа измеренных спектров ИК поглощения следует, что как для кислорода, так и для углерода после введения Mn наблюдается уменьшение  $N_{O}^{opt}$  и  $N_{C}^{opt}$ . В отличие от кислорода, где  $\Delta N_{O}^{opt}$  составляло  $10 \div 30\%$ , для углерода эффект был сильнее и уменьшение концентрации оптически активного углерода превышало 1-1,5 порядка. Надо отметить, что уменьшение концентрации оптически активного углерода сопровождается сдвигом полосы поглощения от  $607$  к  $620$   $cm^{-1}$ .

Дополнительных полос в спектрах ИК поглощения в диапазоне  $400 \div 4000$   $cm^{-1}$  не наблюдалось. Такое сильное уменьшение  $N_{O}^{opt}$  и  $N_{C}^{opt}$  обусловлено именно диффузией

марганца, так как в контрольных образцах (без Mn) такого уменьшения концентрации О и С не наблюдалось.

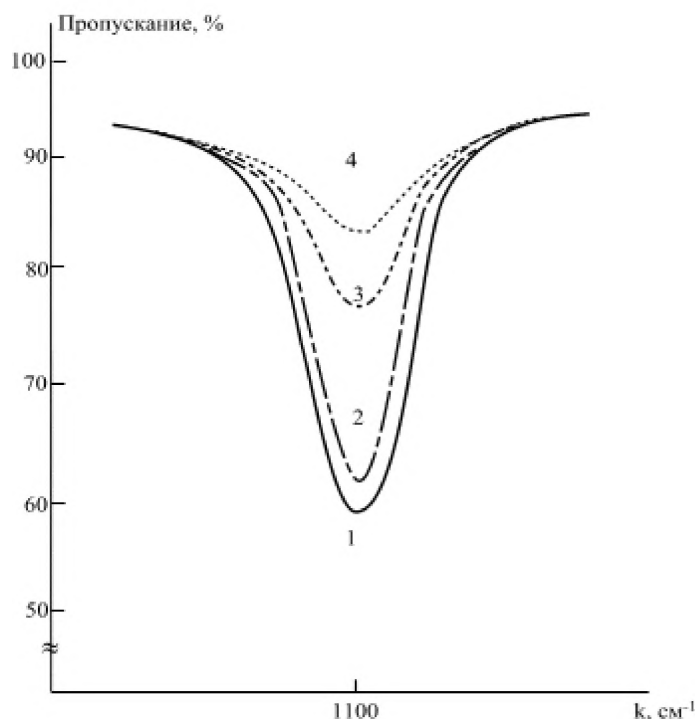


**Рис.1.** Спектры ИК-поглощения в образцах  $\text{Si}\langle\text{Sn}\rangle_{\text{выращ.}}$  - 1, контрольных образцах  $\text{Si}$  - 2,  $\text{Si}\langle\text{Mn}\rangle_{\text{диф.}}$ :  $T_{\text{диф}}$ : 3-  $1000^{\circ}\text{C}$ , 4 -  $1200^{\circ}\text{C}$

На рис.2 приведены типичные спектры ИК-поглощения контрольных образцов n-Si (кривая 1), n-Si+ВТО (кривая 2), n-Si<Mn> (кривая 3), n-Si<Mn> с предварительным легированием Sn (кривая 4). Анализ полученных данных показывает, что наличие атомов олова придает кремнию некоторые характерные особенности. Установлено, что в образцах  $\text{Si}\langle\text{Sn}\rangle$ , подвергнутых ВТО при  $T=1200^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов с последующим медленным охлаждением, заметного изменения в спектрах ИК-поглощения не наблюдается. Быстрое же охлаждение образцов  $\text{Si}\langle\text{Sn}\rangle$  после ВТО приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы пропускания, характерной для оптически активного междоузельного кислорода:  $N_{\text{O}}^{\text{опт}}$  уменьшается на 18% по сравнению с исходными образцами  $\text{Si}\langle\text{Sn}\rangle$ . Дополнительное введение марганца в  $\text{Si}\langle\text{Sn}\rangle$  приводит к существенному изменению концентрации междоузельного оптически активного кислорода  $N_{\text{O}}^{\text{опт}}$ . В быстро охлажденных образцах  $\text{Si}\langle\text{Sn, Mn}\rangle$  наблюдается уменьшение  $N_{\text{O}}^{\text{опт}}$  на 50% по сравнению с исходным  $\text{Si}$  и  $\text{Si}\langle\text{Sn}\rangle$ .

В образцах же  $\text{Si}\langle\text{Sn, Mn}\rangle$  с медленным охлаждением наблюдается уменьшение  $N_{\text{O}}^{\text{опт}}$  всего на несколько процентов. Сопоставление данных ИК-поглощения и предварительных результатов электронной микроскопии показывает, что при дополнительном введении атомов марганца происходит разрушение скоплений, обусловленных введенной примесью, в данном случае, оловом.

Таким образом, присутствие примесей переходных и изовалентных элементов приводит к уменьшению концентрации технологических примесей-кислорода и углерода.



**Рис.2.** Типичные спектры ИК-поглощения контрольных образцов  $n$ -Si (1),  $n$ -Si + BTO (2),  $n$ -Si<Mn> (3),  $n$ -Si<Sn+Mn> (4)

Установлено, что введение марганца в Si<Sn> приводит к сильному уменьшению концентрации междуузельного оптически активного кислорода  $N_{O}^{opt}$ : в быстро охлажденных образцах Si <Sn, Mn> наблюдается уменьшение  $N_{O}^{opt}$  на 50% по сравнению с исходным Si.

#### Литература:

1. А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. (Москва, Мир, 1977) С 547.
2. Фистуль В.И. Атомы легирующих примесей в полупроводниках. М., Физматлит, 2004 г., 432 с.
3. С.З.Зайнабидинов, Х.С.Далиев. Дефектообразование в кремнии, (Ташкент, Универси-тет, 1993).
4. Свойства легированных полупроводниковых материалов: Сб.научн.тр./Под ред. В.С.Земскова. (Москва, Наука, 1990).
5. К.Рейви. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии, Пер. с англ. (Москва, Мир, 1984).
6. Г.Я. Красников. Система кремний - диоксид кремния субмикронных СБИС. (Москва, Техносфера, 2003).
7. Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев - М.: Техносфера, 2003. - С. 384.
8. К.П.Абдурахманов, Ш.Б.Утамурадова, Х.С.Далиев и др. Физика и техника полупроводников 32, 6, 676 (1998).
9. В.И. Малышев, Физика и техника полупроводников, 1(8), 148 (1974).

*The text of the article is translated by Editorial of journal of “Semiconductor Physics and Microelectronics”. For more information contact: ispm\_uz@mail.ru*

It is known that in recent years, to modify the properties of semiconductor materials, in particular single-crystal silicon, and to control their parameters, doping with the so-called non-traditional impurities — impurities of transition and isovalent elements [1–4] is used. These impurities create a series of deep levels in the band gap of silicon and have a noticeable effect on the electrophysical parameters of silicon and the formation of a defective silicon structure. Specially introduced impurities also enter into various interactions with structural defects and various uncontrolled growth impurities in the process of technological processing, which accompanies almost any route of manufacturing semiconductor devices [5-6].

It is known that isovalent impurities (IVI) introduced into the silicon lattice during alloying from the melt do not show electrical activity, but their presence significantly affects the properties of semiconductor materials [3, 4]. This is due to the fact that in the volume of silicon, in addition to specially introduced impurities, there are always uncontrolled impurities, the so-called growth impurities. The main growth impurities in silicon are oxygen and carbon atoms, which are always in its crystal lattice in high concentrations up to  $10^{17}$ – $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  [3]. Note that a characteristic feature of oxygen and carbon atoms is the tendency to complexation and various interactions.

In addition, doping of silicon with isovalent impurities leads to the appearance of internal elastic stresses due to the difference in the covalent radii of atoms, which replaces the IVI and the matrix, which significantly affects various processes of defect formation. The presence of isovalent impurities that do not exhibit electrical activity in the silicon lattice can have a noticeable effect on the behavior of other specially introduced impurities, for example, transition elements in Si. We previously showed [7] that germanium atoms, being in the Si volume, lead to stabilization of the parameters of the deep centers of specially introduced manganese.

In this regard, the goal of this work was to study the defect formation in silicon doped with isovalent impurities of tin and manganese in the presence of uncontrolled growth impurities in the silicon lattice.

For the studies, n- and p-type silicon, grown by the Czochralski method with a concentration of optically active oxygen and carbon  $N_o^{\text{opt}} = 5 \cdot 10^{17} \div 1.1 \cdot 10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  and  $N_c^{\text{opt}} = 3 \cdot 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$ , respectively, were used as initial samples. The thickness of polished samples was 1–1.5 mm. The estimation of oxygen content (the concentration of atoms of optically active interstitial oxygen  $N_o^{\text{opt}}$ ) and carbon (the concentration of atoms of optically active carbon  $N_c^{\text{opt}}$ ) were produced from the IR absorption spectra in the region of 1100  $\text{cm}^{-1}$  (oxygen band) and 610  $\text{cm}^{-1}$  (carbon band), measured on a Specord-IR-75 infrared spectrophotometer in a two-beam scheme at room temperature. Estimates of  $N_o^{\text{opt}}$  and  $N_c^{\text{opt}}$  were made according to well-known formulas [8].

$$N_o^{\text{opt}} = 3,3 \cdot 10^{17} \cdot 1/d \cdot \ln I / I_0$$

$$N_c^{\text{opt}} = 1,1 \cdot 10^{17} \cdot 1/d \cdot \ln I / I_0$$

where  $I$  and  $I_0$  are the intensities of the incident and transmitted light.

A polished oxygen-free Si of the same thickness as the test sample with  $N_o^{opt} \leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_c^{opt} = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  was used as a reference sample. For the experiments, we used Si samples doped with Sn impurity during melt growth. After measuring  $N_o^{opt}$  and  $N_c^{opt}$  in the initial samples, manganese was introduced into them by the diffusion method from a vacuum-deposited layer of metallic Mn of high purity (99.999%). Diffusion was carried out in the temperature range  $900 \div 1200 \text{ }^\circ \text{C}$  for  $2 \div 50$  hours, followed by cooling at various speeds. For alloying, n-Si and p-Si were used with the initial specific resistance  $\rho = 1 \div 100 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ . Under similar conditions, high-temperature treatment (HTT) of Si <Sn> and initial silicon samples was carried out. The resistivity  $\rho$  of the control samples that underwent a similar heat treatment remained almost unchanged. At  $T_{dif} = 850 \div 950^\circ\text{C}$ , the value of  $\rho$  in n-Si and p-Si remained almost unchanged. In n-Si crystals at  $T > 1000^\circ\text{C}$ , the  $\rho$  value decreased after manganese diffusion, and in p-Si, the  $\rho$  value increased.

Then, IR absorption spectra were recorded in samples Si <Sn>, Si <Sn> + HTT and Si <Sn, Mn> using a Specord IR75 spectrophotometer and the defect structure of these samples was studied using electron microscopy. Figure 1 shows the IR absorption spectra of tin and manganese doped Si samples.

An analysis of the results of measurements of the IR absorption spectra shows that doping of silicon with tin impurity during the growth of Si single crystals does not lead to a noticeable change in  $N_o^{opt}$  compared with the control Si with similar parameters (Fig. 1, curves 1, 2). While the diffusion introduction of manganese atoms both in n- and p-Si leads to a significant decrease in the concentration of optically active oxygen  $N_o^{opt}$  in comparison with the initial control samples of Si with close values of resistivity  $\rho$ .

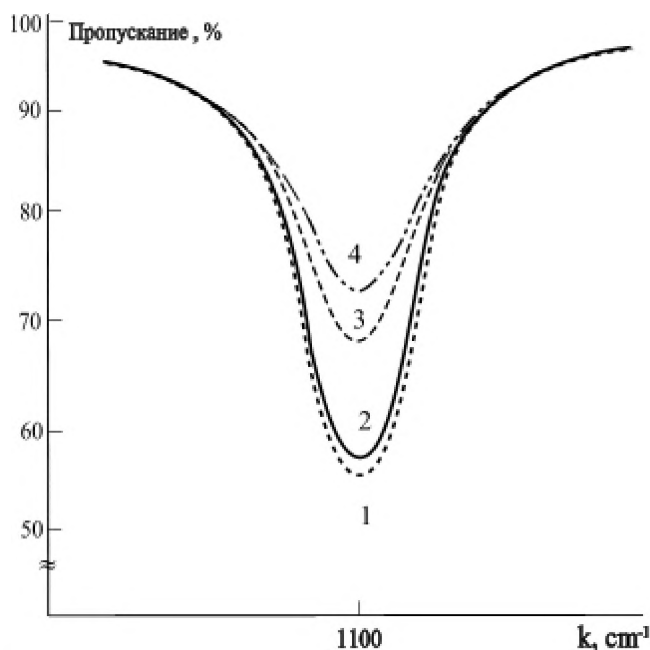
It follows from the calculations that the concentration of optically active (interstitial) oxygen  $N_o^{opt}$  in n - Si <Mn> samples is 10–30% lower than in the control samples of the initial silicon (Fig. 1, curves 3 and 4). We add that the larger the content of Mn atoms in the Si volume (depending on the diffusion temperature), the greater the effect of a decrease in the concentration of optically active oxygen  $N_o^{opt}$  (Fig. 1, curves 3 and 4). In control samples heat-treated under the same conditions as the diffusion of manganese, this effect was not observed (Fig. 1, curve 2).

IR spectra were also recorded at a wavelength of  $\lambda = 16.4 \text{ }\mu\text{m}$ , which corresponds to the absorption of optically active carbon in silicon. Evaluation of the carbon content of  $N_c^{opt}$  before and after the introduction of Mn and comparison of the data with  $N_{Mn}^{Ea}$  (concentration of energy-activated Mn atoms) showed that the role of carbon is opposite: the more carbon in the sample, the smaller the amount of introduced electroactive manganese.

From an analysis of the measured IR absorption spectra, it follows that for both oxygen and carbon, after the introduction of Mn, a decrease in  $N_o^{opt}$  and  $N_c^{opt}$  is observed. Unlike oxygen, where  $\Delta N_o^{opt}$  was 10–30%, the effect was stronger for carbon and the decrease in the concentration of optically active carbon exceeded 1–1.5 orders of magnitude. It should be noted that a decrease in the concentration of optically active carbon is accompanied by a shift of the absorption band from 607 to 620  $\text{cm}^{-1}$ .

Additional bands in the IR absorption spectra in the range  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  were not observed. Such a strong decrease in  $N_o^{opt}$  and  $N_c^{opt}$  is due precisely to the diffusion of

manganese, since in control samples (without Mn) such a decrease in the concentration of O and C was not observed.



**Fig. 1.** IR absorption spectra in samples of Si <Sn> grown. - 1, control samples Si - 2, Si <Mn> differential:  $T_{dif}$ : 3-1000 ° C, 4 - 1200 ° C

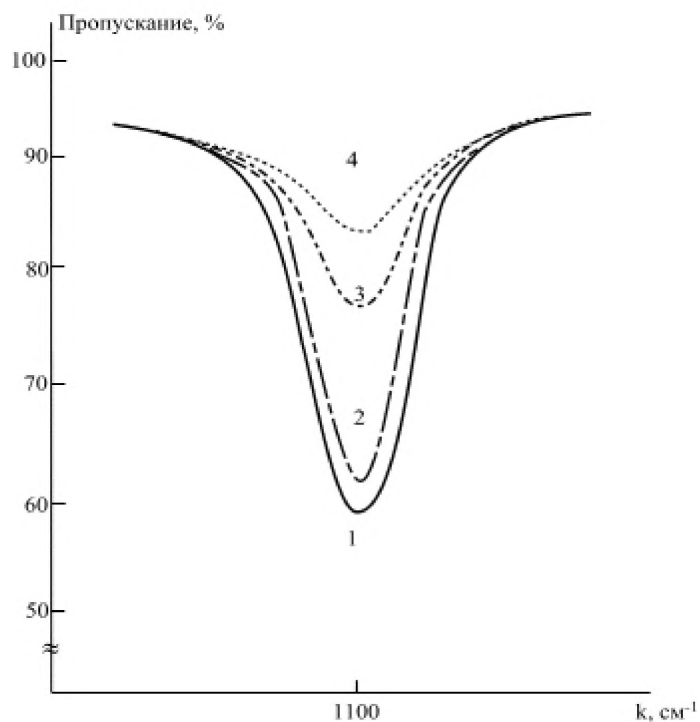
Figure 2 shows typical IR absorption spectra of control samples of n-Si (curve 1), n-Si + HTT (curve 2), n-Si <Mn> (curve 3), n-Si <Mn> with preliminary doping Sn (curve 4). An analysis of the data shows that the presence of tin atoms gives silicon some characteristic features. It has been established that in Si <Sn> samples subjected to HTT at  $T = 1200$  ° C for 2 hours followed by slow cooling, a noticeable change in the IR absorption spectra is not observed. The rapid cooling of the Si <Sn> samples after the HTT leads to a significant decrease in the bandwidth intensity characteristic of optically active interstitial oxygen:  $N_o^{opt}$  decreases by 18% compared to the initial Si <Sn> samples.

An additional introduction of manganese into Si <Sn> leads to a significant change in the concentration of interstitial optically active oxygen  $N_o^{opt}$ . In rapidly chilled samples Si <Sn, Mn>, a decrease in  $N_o^{opt}$  by 50% is observed in comparison with the initial Si and Si <Sn>.

In Si <Sn, Mn> samples with slow cooling, a decrease in  $N_o^{opt}$  is observed by only a few percent. A comparison of the IR absorption data and preliminary electron microscopy results shows that with the additional introduction of manganese atoms, the clusters are destroyed due to the impurity introduced, in this case, tin.

Thus, the presence of impurities of transition and isovalent elements leads to a decrease in the concentration of technological impurities, oxygen and carbon.





**Fig. 2.** Typical IR absorption spectra of control samples *n*-Si (1), *n*-Si + HTT (2), *n*-Si <Mn> (3), *n*-Si <Sn + Mn> (4)

It was found that the introduction of manganese in Si <Sn> leads to a significant decrease in the concentration of interstitial optically active oxygen  $N_o^{opt}$ : in rapidly cooled samples Si <Sn, Mn>, a decrease in  $N_o^{opt}$  by 50% is observed in comparison with the initial Si.